

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Atsushi OSAWA	Date	: February 23, 2004
Serial No. : Not Yet Known	Group Art Unit	: ---
Filed : February 23, 2004	Examiner	: ---
For : SUBSTRATE TREATING METHOD AND APPARATUS		

---

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

In accordance with 35 U.S.C. §119, Applicant confirm the prior request for priority under the International Convention and submits herewith the following documents in support of the claim:

Certified Japanese Application No.:

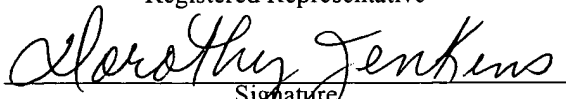
Japanese Application No. 2003-049236 filed February 26, 2003

EXPRESS MAIL CERTIFICATE

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as Express Mail #EV343682962US in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on February 23, 2004

Dorothy Jenkins

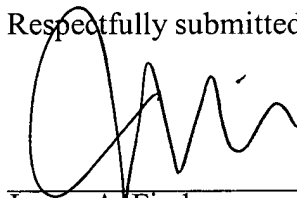
\_\_\_\_\_  
Name of applicant, assignee or  
Registered Representative



\_\_\_\_\_  
Signature

February 23, 2004  
\_\_\_\_\_  
Date of Signature

Respectfully submitted,



\_\_\_\_\_  
James A. Finder

Registration No.: 30,173

OSTROLENK, FABER, GERB & SOFFEN, LLP

1180 Avenue of the Americas

New York, New York 10036-8403

Telephone: (212) 382-0700

JAF:msd

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 2月26日

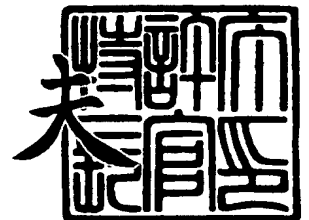
出願番号  
Application Number: 特願2003-049236  
[ST. 10/C]: [JP2003-049236]

出願人  
Applicant(s): 大日本スクリーン製造株式会社

2003年11月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3091513

【書類名】 特許願

【整理番号】 P03X40

【提出日】 平成15年 2月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/302

【発明者】

    【住所又は居所】 京都市上京区堀川通寺之内上る 4 丁目天神北町 1 番地の  
                            1 大日本スクリーン製造株式会社内

    【氏名】 大澤 篤史

【特許出願人】

    【識別番号】 000207551

    【氏名又は名称】 大日本スクリーン製造株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093056

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 杉谷 勉

    【電話番号】 06-6363-3573

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 045768

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 基板処理方法及びその装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とフッ酸( $\text{HF}$ )とを含む処理液、または硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とバッファードフッ酸 ( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ )とを含む処理液で、高誘電率材料を含む膜材料が被着された基板を処理することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の基板処理方法において、フッ酸( $\text{HF}$ )またはバッファードフッ酸 ( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ )が 1 重量%以内の前記処理液で、高誘電率材料およびシリコン熱酸化膜を含む膜材料が被着された基板を処理することを特徴とする基板処理装置。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 に記載の基板処理方法において、前記高誘電率材料は、アルミニウム  $\text{Al}$ 、ハフニウム  $\text{Hf}$ 、ジルコニウム  $\text{Zr}$  のいずれか一つを含む酸化物またはケイ酸塩またはアルミン酸塩であることを特徴とする基板処理方法。

【請求項 4】 高誘電率材料を含む膜材料が被着された基板を処理する基板処理装置において、

基板を収容して処理を施すための処理部と、

前記処理部に硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とフッ酸( $\text{HF}$ )とを含む処理液、または硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とバッファードフッ酸 ( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ )とを含む処理液を供給する処理液配管と、

前記処理液を加熱するための加熱手段と、

を備えていることを特徴とする基板処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体ウエハや液晶表示装置用のガラス基板（以下、単に「基板」と称する）に所定の処理を施す基板処理方法及びその装置に係り、特に高誘電率材料を含む膜材料が被着された基板を処理する技術に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年における半導体分野においては、トランジスタ等の素子の微細化により多くの機能を備えるLSIが発展している。そのため回路の動作速度が高められてきているが、その過程においてゲート酸化絶縁膜の薄膜化が限界に達しつつある。つまり、薄膜化に伴うリーク電流の増大が大きな問題となっている。

#### 【0003】

そこで、この問題を解決するために従来からゲート絶縁膜に用いられてきた酸化膜に代えて、誘電率が高くリーク電流を低く抑えることが可能な新材料として高誘電率材料が注目を集めている。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような構成を有する従来例の場合には、次のような問題がある。

すなわち、高誘電率材料であって半導体分野において利用可能な材料としては、アルミニウムやハフニウム等の金属の酸化物があるが、これらは従来から用いられているエッチングやポリマー除去や洗浄のための処理液では処理できないという問題がある。そのため、従来の材料にとってかわる有望な高誘電率材料が検討されているにもかかわらず、その利用が促進されていないのである。また、高誘電率材料のエッチングやポリマー除去処理や洗浄処理にあたっては、ランニングコストの低減などのために、できるだけ低い温度で処理することが望まれている。

#### 【0005】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、高誘電率材料を用いた基板を比較的に低い温度で好適に処理することができる基板処理方法及びその装置を提供することを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、このような目的を達成するために、次のような構成をとる。

すなわち、請求項1に記載の発明は、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とフッ酸( $\text{HF}$ )とを含む処理液、または硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とバッファードフッ酸( $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ )とを含む処理液で、高誘

電率材料を含む膜材料が被着された基板を処理することを特徴とする。

【0007】

(作用・効果) 本発明者等は、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とフッ酸( $\text{HF}$ )とを含む処理液、または硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とバッファードフッ酸 ( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ )とを含む処理液を使って高誘電率材料を処理する実験を行った結果、比較的、低い温度で高誘電率材料を処理することができることを見出した。前記処理液を用いて高誘電率材料を処理することにより、高誘電率材料を選択的に処理することができ、しかも基板の汚染が生じないことを確認した。このように硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とフッ酸( $\text{HF}$ )とを含む処理液、または硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とバッファードフッ酸 ( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ )とを含む処理液を用いることにより、高誘電率材料が被着された基板を好適に処理することができる。

【0008】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の基板処理方法において、フッ酸( $\text{HF}$ )またはバッファードフッ酸 ( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ )が1重量%以内の前記処理液で、高誘電率材料およびシリコン熱酸化膜を含む膜材料が被着された基板を処理することを特徴とする。

【0009】

(作用・効果) 硫酸にフッ酸またはバッファードフッ酸を1重量%以内で含ませた処理液の高誘電率材料に対するエッチングレートは、シリコン熱酸化膜に対するエッチングレートと同等か、それ以上の値になる。したがって、高誘電率材料およびシリコン熱酸化膜を含む膜材料が被着された基板を前記処理液で処理すると、高誘電率材料を選択的に処理することができる。

【0010】

請求項3に記載の発明は、請求項1または請求項2に記載の基板処理方法において、前記高誘電率材料は、アルミニウム $\text{Al}$ 、ハフニウム $\text{Hf}$ 、ジルコニウム $\text{Zr}$ のいずれか一つを含む酸化物またはケイ酸塩またはアルミン酸塩であることを特徴とする。具体的には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfSi}_x\text{O}_y$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{HfSi}_x\text{O}_y$ 、 $\text{ZrAl}_x\text{O}_y$ 、 $\text{ZrO}_2$ などが例示される。

【0011】

請求項4に記載の発明は、高誘電率材料を含む膜材料が被着された基板を処理

する基板処理装置において、基板を収容して処理を施すための処理部と、前記処理部に硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とフッ酸( $\text{HF}$ )とを含む処理液、または硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とバッファードフッ酸( $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ )とを含む処理液を供給する処理液配管と、前記処理液を加熱するための加熱手段とを備えていることを特徴とする。

#### 【0012】

(作用・効果) 処理槽を有しているバッチ処理部や、基板を回転させて基板処理を行なう枚葉処理部等の処理部には処理液配管を通して硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とフッ酸( $\text{HF}$ )とを含む処理液、または硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とバッファードフッ酸( $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ )とを含む処理液を供給して処理を施すが、その処理液を加熱手段によって加熱することにより、高誘電率材料を被着された基板を好適に処理することができる。本発明装置は、処理液として硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とフッ酸( $\text{HF}$ )とを含む処理液、または硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とバッファードフッ酸( $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ )とを含む処理液を用いるので、処理液の温度を比較的到低温度にすることが可能であり、装置のランニングコストの低減を図ることができる。また、高温度に耐え得る装置部品を使う必要もないので装置の実現が容易になる。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照してこの発明の一実施例を説明する。

##### <基板処理方法>

図1は、本発明方法による実験結果を示すグラフである。

このグラフは、高誘電率材料を含む膜材料が被着された基板をエッチング処理する実験を行い、その結果であるエッチングレートをグラフ化したものである。エッチング処理には、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )にフッ酸( $\text{HF}$ )を添加した処理液を  $80^\circ\text{C}$  に加熱してエッチング液として用い、処理液中のフッ酸の重量%を変えながらフッ酸濃度ごとにエッチングレートを測定した。グラフの縦軸はエッチングレート(オンゲストローム/分)を、横軸はフッ酸濃度(重量%)を、それぞれ示す。

#### 【0014】

高誘電率材料としては、 $\text{ZrO}_2$ と、 $\text{ZrSiO}$ と、 $\text{HfAlO}_x$ との三種類を用いた。また、比較材料としてシリコン熱酸化膜、多結晶シリコン、アモルファ

スシリコン、窒化膜を用いた。

#### 【0015】

図1のグラフから明らかなように、硫酸にフッ酸を添加した処理液によれば、比較的到低温度（実験例では80°C）で、フッ酸の濃度の関わらず高誘電率材料に対して高いエッチングレートを示す。一方、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、窒化膜に対してはエッチングレートが低いことがわかる。

#### 【0016】

つまり、ゲート絶縁酸化膜として高誘電率材料を用いた場合に、基板に使用されている従来の材料（多結晶シリコン、アモルファスシリコン、窒化膜）に対しては処理液による作用が極めて少ないことを示し、上記処理液による選択的な処理が可能であることを示す。また、処理液には硫酸を含むので、有機物等が完全に除去できるとともに、高誘電率材料が溶け出すことによる基板の汚染は生じない。

#### 【0017】

一方、シリコン熱酸化膜に対しては、フッ酸濃度が1重量%を超えるとエッチングレートが急激に高くなるので、高誘電率材料を選択的に処理することが困難になる。しかし、硫酸にフッ酸を1重量%以内で添加した濃度域では、処理液の高誘電率材料に対するエッチングレートは、シリコン熱酸化膜に対するエッチングレートと同等か、それ以上の値になる。したがって、高誘電率材料およびシリコン熱酸化膜を含む膜材料が被着された基板を処理する場合には、フッ酸の添加量を1重量%以内にすれば、高誘電率材料を選択的に処理することができる。

#### 【0018】

上記実験例では、処理液の温度を80°Cに設定しているが、設定温度は任意である。実用的なエッチングレート、および装置のランニングコストや装置部品の耐熱性を考慮すれば、処理液の温度は常温以上で100°C以下が好ましい。また、上記実験例では、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )にフッ酸( $\text{HF}$ )を添加した処理液で処理した場合を示したが、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )にバッファードフッ酸( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ )を添加した場合も同様の結果を得ることができる。

#### 【0019】



### <比較例>

本発明との比較のために、フッ酸を加えていない硫酸を含む処理液で高誘電率材料などをエッチング処理した場合のグラフを図2に示す。ここではその処理液の加熱温度を変えながら温度ごとにエッチングレートを測定した。具体的な加熱温度は、23℃、150℃、160℃、170℃、180℃である。なお、加熱温度の上限が180℃となっているのは、実験装置における加熱限度に起因する。

### 【0020】

高誘電率材料としては、ジルコニウムZrと、ハフニウムHfを用いた。具体的には、有機金属原料化学気相成長法(MO-CVD)法によるZrO<sub>2</sub>と、原子層化学気相成長(AL-CVD)法によるZrO<sub>2</sub>と、MO-CVD法によるHfO<sub>2</sub>とHfSiO<sub>x</sub>とである。高誘電率材料の比較の対象としては、シリコン熱酸化膜と、アモルファスシリコンにPインプラントしたものと、アモルファスシリコンとの三種類を用いた。

### 【0021】

図2のグラフから明らかなように、フッ酸を含まない硫酸溶液の場合、処理液の温度を100～200℃程度にまで加熱しないと、高誘電率材料の実用的なエッチングレートを得ることができない。つまりフッ酸を含まない硫酸溶液の場合、処理液を高い温度にまで加熱する必要があるので、処理装置のランニングコストが上昇し、また、高温に耐え得る装置部品を使う必要があるので装置の製造コストが上昇するおそれがある。これに対して本願発明方法によると、硫酸とフッ酸とを含む処理液、または硫酸とバッファードフッ酸とを含む処理液を用いるので、処理温度を比較的に低く抑えることができ、比較例の場合と比べて装置のランニングコストの低減を図ることができるとともに、装置を容易に実現することができる。

### 【0022】

次に、図3を参照して上述した基板処理方法による処理の具体例について簡単に説明する。なお、図3は、本発明方法による具体的な処理の説明に供する図であり、図3(a)はエッチング前を示し、図3(b)はドライエッチング後を示し

、図3（c）は処理液によるエッチング後を示す。

#### 【0023】

基板Wは、Siの上部に高誘電率材料（High-k）HK、ゲート電極としてPoly-Si、PSGが既に形成されているものとする。さらに、その上部には、マスク（レジスト）Mが選択的に形成されているものとする。なお、処理液には硫酸が含まれているので、マスクMとしては硫酸に耐性を有するPoly-Si、SiO<sub>2</sub>、SiNを含む材料が好ましい。

#### 【0024】

図3（a）に示すように、マスクMを形成した状態の基板Wをドライエッチングする。これにより、図3（b）に示すように、マスクMで被覆されていない部分のPSGがエッチングされているとともに、高誘電率材料（High-k）HKが厚み方向の途中までドライエッチングされる。

#### 【0025】

最後に、ドライエッチング後の基板Wを、硫酸にフッ酸を添加して約80℃に加熱した処理液中に浸漬させる。これにより図3（c）に示すように、残存されている高誘電率材料（High-k）HKが処理液によってエッチングされて除去される。

#### 【0026】

##### <基板処理装置>

次に、上述した基板処理方法を好適に実施することができる基板処理装置について図4を参照しながら説明する。なお、図4は、実施例に係る基板処理装置の概略構成を示す図である。

#### 【0027】

この基板処理装置は、保持アーム11と、処理槽13と、処理液配管15とを備えている。保持アーム11は、処理を施すための複数枚の基板Wを保持し、処理槽13の上方と、図4に示す浸漬位置（処理位置）との間を昇降可能に構成されている。処理槽13は、その底部に、処理液を注入する注入管17を備えている。また、その上部周囲には、溢れた処理液を回収して排出する回収槽19を備えている。注入管17には、処理液配管15が連通接続されている。

**【0028】**

処理液配管 1 5 は、フィルタ 2 1 と、本発明における加熱手段に相当する加熱器 2 3 と、混合器 2 4 と、第 1 供給配管 2 5 と、第 2 供給配管 2 6 と、第 3 供給配管 2 7 とを備えている。フィルタ 2 1 は処理液中のパーティクル等を除去するものであり、加熱器 2 3 は処理液を所定の温度に昇温調節する。混合器 2 4 は第 2 供給配管 2 6 で供給された硫酸と第 3 供給配管 2 7 で供給されたフッ酸とを混合する。第 1 供給配管 2 5 には、純水供給源 2 8 が配備され、その流量と開閉を制御する制御弁 2 9 が取り付けられている。第 2 供給配管 2 6 には、硫酸供給源 3 0 が配備され、その流量と開閉を制御する制御弁 3 1 が取り付けられている。第 3 供給配管 2 7 には、フッ酸供給源 3 2 が配備され、その流量と開閉を制御する制御弁 3 3 が取り付けられている。

**【0029】**

制御部 3 4 は、制御弁 2 9、3 1、3 3 の開閉とともに流量を制御する。また、制御部 3 4 は、加熱器 2 3 を制御し、処理液配管 1 5 を流れる処理液を所定の加熱温度に加熱する。また、必要に応じて、制御部 3 7 は制御弁 3 1、3 3 を制御して、処理液の濃度を調整する。

**【0030】**

このように構成された基板処理装置では、制御部 3 4 が制御弁 3 1、3 3 を開放して各々所定流量の硫酸とフッ酸とを混合器 2 4 に供給することにより、所定濃度の処理液が混合器 2 4 を介して処理液配管 1 5 に供給される。処理液配管 1 5 に供給された処理液は、加熱器 2 3 により所定温度となるように加熱された後、処理槽 1 3 に供給される。処理液が処理槽 1 3 を満たし、回収槽 1 9 に溢れた後、処理槽 1 3 の上方に待機していた保持アーム 1 1 が基板 W を保持したまま図 4 に示す浸漬位置にまで下降する。所定時間が経過した後、制御部 3 4 は制御弁 3 1、3 3 を閉止するとともに、制御弁 2 9 を開放して純水を処理槽 1 3 に供給する。これにより基板 W に対する処理が停止されるとともに、純水洗浄処理が行われる。

**【0031】**

このように構成された基板処理装置によると、上述した基板処理方法を好適に

実施することができ、高誘電材料を含む膜材料が被着された基板Wを好適に処理することができる。

#### 【0032】

なお、上述した装置は、複数枚の基板Wを一括して処理するバッチ処理を例に採って説明したが、本発明は、一枚の基板を保持部材で保持しつつ、回転させて基板の処理を行なう枚葉式であっても適用できる。また、上述した装置では、回収槽19に溢れた処理液を排出したが、ポンプで循環させて処理槽13に戻すようにしてもよい。さらに、加熱器23は処理液配管15に取り付けるものに限らず、回収槽19内に設置してもよい。また、例えばポリマー除去液として使用する場合のように、処理液をエッチング液以外の液にも適用できる。

#### 【0033】

##### 【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とフッ酸( $\text{HF}$ )とを含む処理液、または硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とバッファードフッ酸 ( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ ) と含む処理液で、高誘電率材料を含む膜材料が被着された基板を処理しているので、処理液の温度を比較的到低温度に設定することができ、基板処理のランニングコストの低減を図ることができる。また、高温度に耐える装置部品を使う必要がない分だけ、装置を容易に実現することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明方法による実験結果を示すグラフである。

##### 【図2】

比較例の実験結果を示すグラフである。

##### 【図3】

本発明方法による具体的な処理の説明に供する図であり、(a)はエッチング前を示し、(b)はドライエッチング後を示し、(c)は処理液によるエッチング後を示す。

##### 【図4】

実施例に係る基板処理装置の概略構成を示す図である。

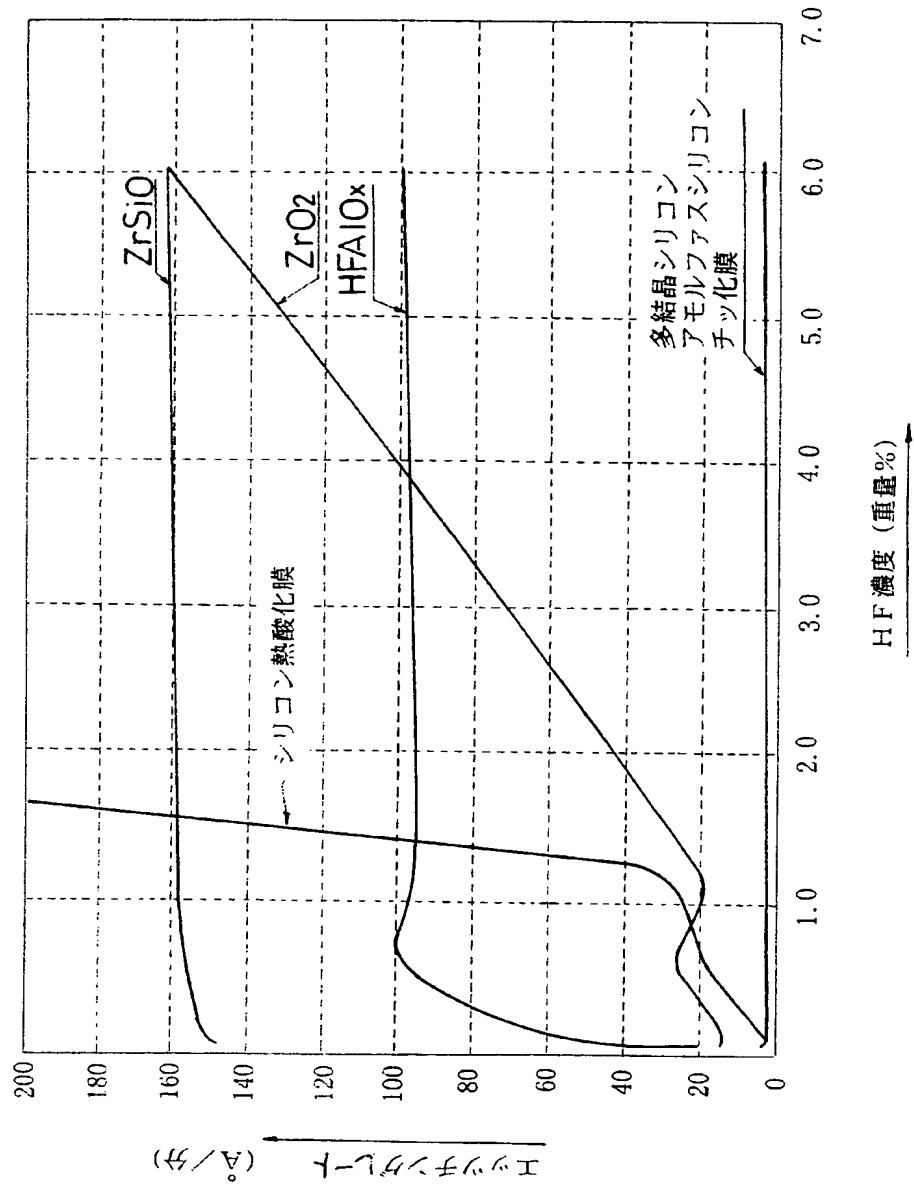
## 【符号の説明】

- W … 基板
- Si … シリコン
- HK … 高誘電率材料（High-k）を含む膜材料
- M … マスク
- 13 … 処理槽
- 15 … 処理液配管
- 19 … 回収槽
- 23 … 加熱器（加熱手段）
- 24 … 混合器
- 28 … 純水供給源
- 29、31、33 … 制御弁
- 30 … 硫酸供給源
- 32 … フッ酸供給源
- 34 … 制御部

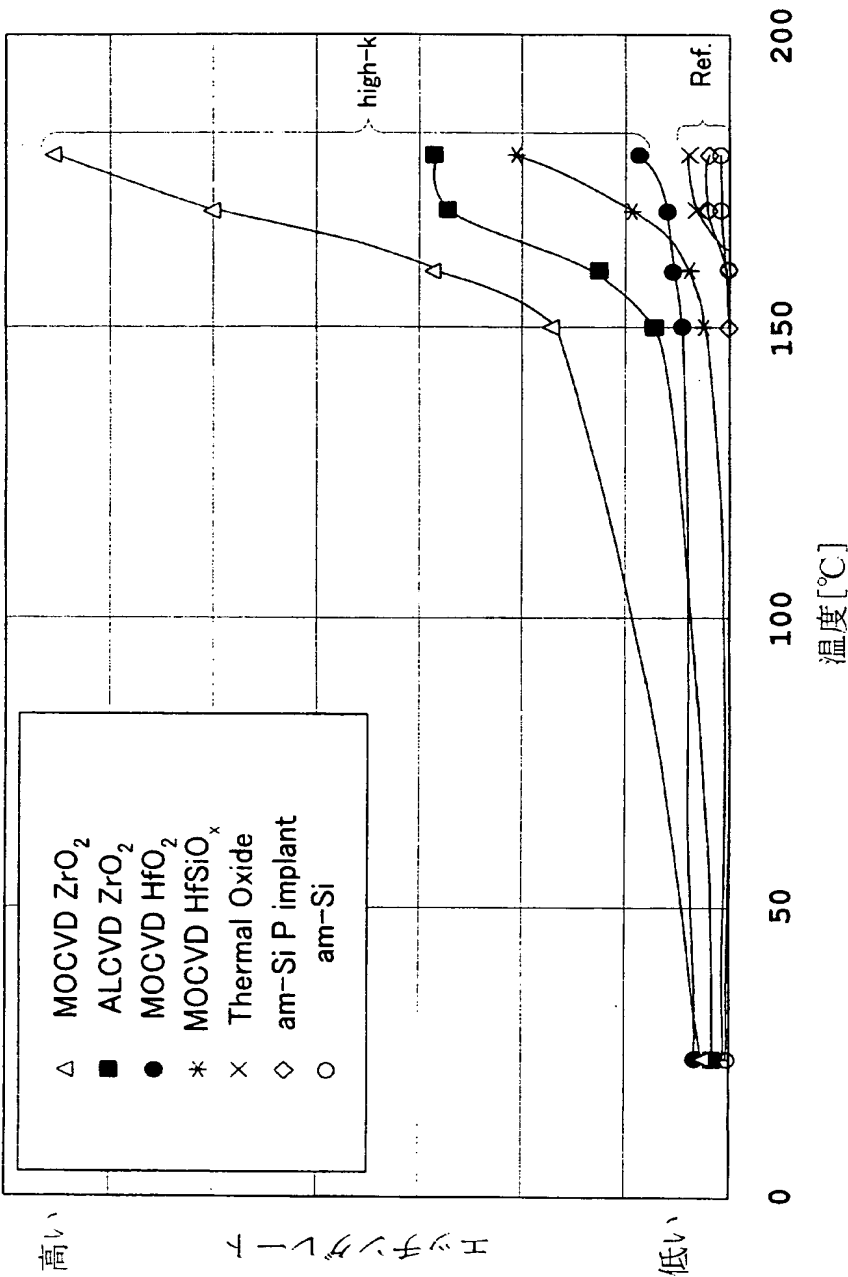
【書類名】

図面

【図 1】

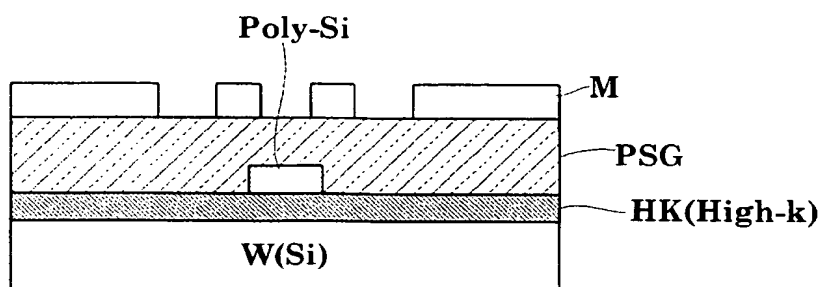


【図2】

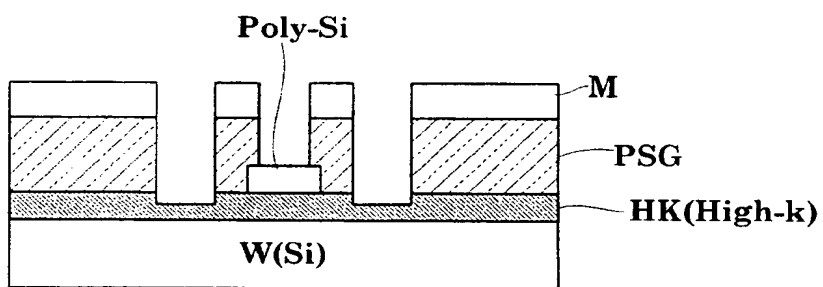


【図 3】

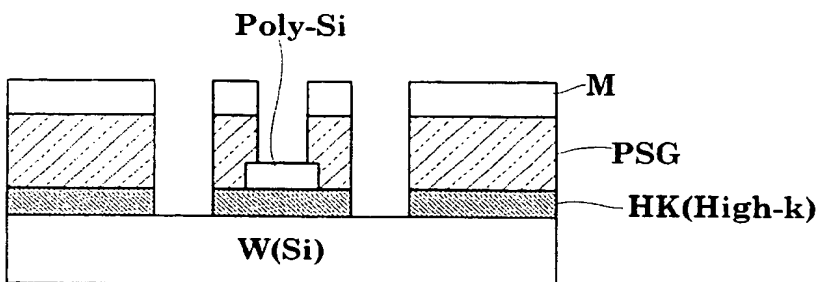
(a)



(b)

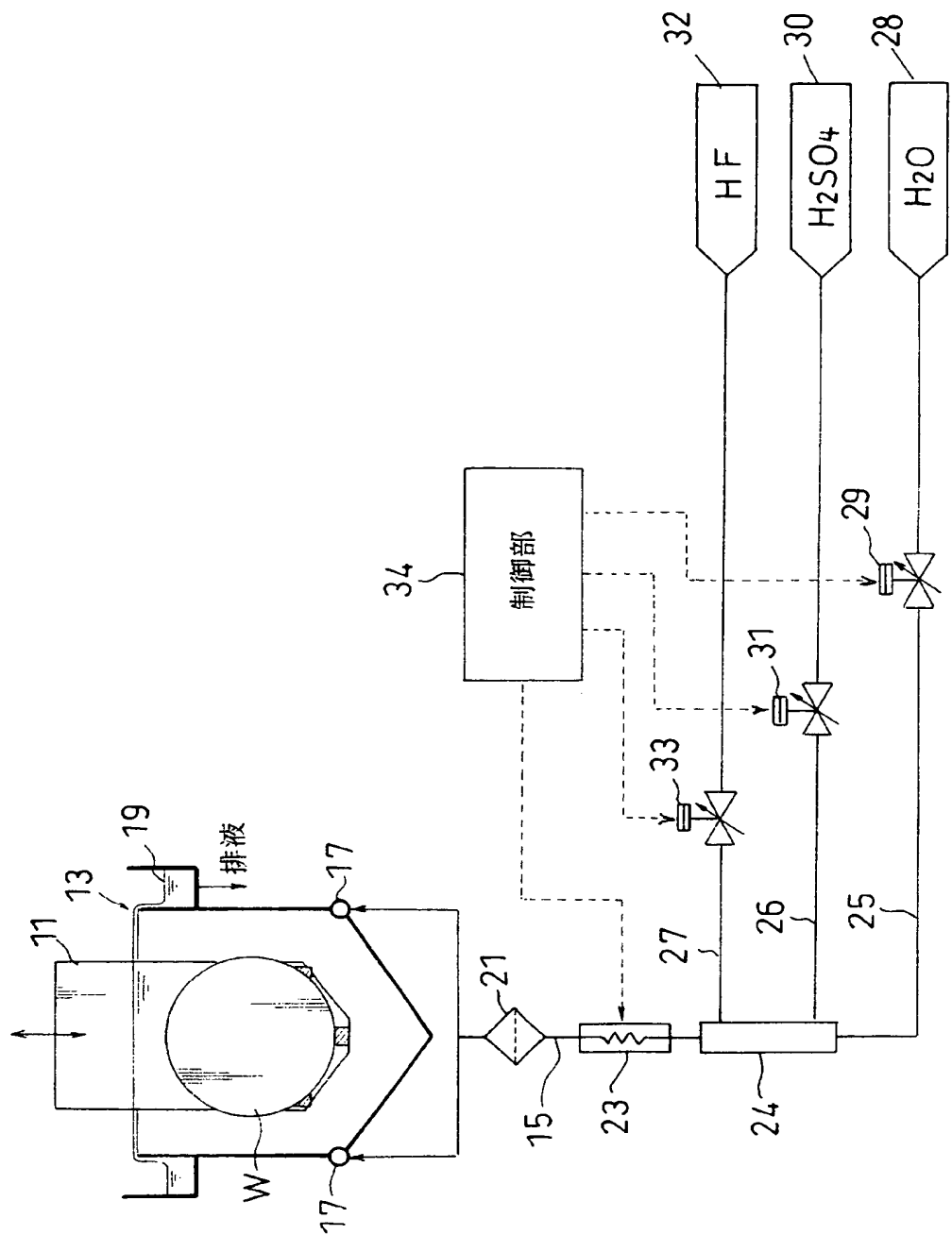


(c)





【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高誘電率材料を用いた基板を比較的に低い温度で好適に処理する。

【解決手段】 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とフッ酸( $\text{HF}$ )とを含む処理液、または硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )とバッファードフッ酸 ( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ )とを含む処理液で、高誘電率材料を含む膜材料が被着された基板を処理することにより、比較的に低い温度の処理液で高誘電率材料を選択的に処理することができる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 4 9 2 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 0 7 5 5 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市上京区堀川通寺之内上る 4 丁目天神北町 1 番地の  
1

氏 名

大日本スクリーン製造株式会社